


Polishing compsns. and polishing method using same**Publication number:** CN1369530**Publication date:** 2002-09-18**Inventor:** HIROSHI ASANO (JP); KENJI SAKAI (JP);
YOSHIYOSHI INA (JP)**Applicant:** FUJIMI INC (JP)**Classification:****- International:** *B24B37/00; C09C1/68; C09G1/02; C09K3/14;
H01L21/304; H01L21/306; H01L21/3205; H01L21/321;
B24B37/00; C09C1/68; C09G1/00; C09K3/14;
H01L21/02; (IPC1-7): C09G1/02***- European:** C09G1/02**Application number:** CN20021003380 20020131**Priority number(s):** JP20010023316 20010131**Also published as:** EP1229093 (A1)
US6679929 (B2)
US2002139055 (A1)
JP2002231666 (A)
EP1229093 (B1)**Report a data error here**

Abstract not available for CN1369530

Abstract of corresponding document: **EP1229093**

A polishing composition comprising the following components (a) to (g): (a) at least one abrasive selected from the group consisting of silicon dioxide, aluminum oxide, cerium oxide, zirconium oxide and titanium oxide, (b) an aliphatic carboxylic acid, (c) at least one basic compound selected from the group consisting of an ammonium salt, an alkali metal salt, an alkaline earth metal salt, an organic amine compound and a quaternary ammonium salt, (d) at least one polishing accelerating compound selected from the group consisting of citric acid, oxalic acid, tartaric acid, glycine, alpha -alanine and histidine, (e) at least one anticorrosive selected from the group consisting of benzotriazole, benzimidazole, triazole, imidazole and tolyltriazole, (f) hydrogen peroxide, and (g) water. f

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09G 1/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02103380.3

[43] 公开日 2002 年 9 月 18 日

[11] 公开号 CN 1369530A

[22] 申请日 2002.1.31 [21] 申请号 02103380.3

[30] 优先权

[32] 2001.1.31 [33] JP [31] 23316/01

[71] 申请人 不二见株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 浅野宏 酒井谦儿 伊奈克芳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 抛光组合物及使用它的抛光方法

[57] 摘要

一种抛光组合物,它含有下述组分(a)-(g):(a)至少一种选自二氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化锆和氧化钛的磨料;(b)脂族羧酸;(c)至少一种选自铵盐、碱金属盐、碱土金属盐、有机胺化合物和季铵盐的碱性化合物;(d)至少一种选自柠檬酸、乙二酸、酒石酸、甘氨酸、 α -丙氨酸和组氨酸的促进抛光的化合物;(e)至少一种选自苯并三唑、苯并咪唑、三唑、咪唑和甲苯三唑的防腐蚀剂;(f)过氧化氢和(g)水。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权利要求书

1. 一种抛光组合物，它含有下述组分(a)-(g)：

(a) 至少一种选自二氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化锆和氧化钛的磨料；

5 (b) 脂族羧酸；

(c) 至少一种选自铵盐、碱金属盐、碱土金属盐、有机胺化合物和季铵盐的碱性化合物；

(d) 至少一种选自柠檬酸、乙二酸、酒石酸、甘氨酸、 α -丙氨酸和组氨酸的促进抛光的化合物；

10 (e) 至少一种选自苯并三唑、苯并咪唑、三唑、咪唑和甲苯三唑的防腐蚀剂；

(f) 过氧化氢；

(g) 水。

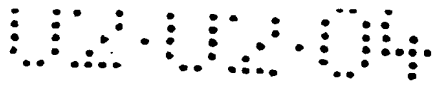
2. 如权利要求 1 所述的抛光组合物，其中所述的组分(b)是在碳原子数至少为 10 的饱和烃或具有一个不饱和键的烃的主链上有一个羧基的脂族单羧酸。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的抛光组合物，其中组分(b)是至少一种选自月桂酸、亚油酸、肉豆蔻酸、软脂酸、硬脂酸和油酸的组分。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的抛光组合物，其中所述的组分(c)是至少一种选自氨、乙二胺、氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、氢氧化钾、氢氧化钠、哌啶、哌嗪和乙醇胺的成分。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的抛光组合物，其中所述的组分(e)是苯并三唑。

6. 一种抛光方法，它是用权利要求 1-5 中任一项所述的抛光组合物对具有形成于基材上的至少一层铜和一层含钽的化合物层的半导体器件进行抛光。



说明书

抛光组合物及使用它的抛光方法

5 技术领域

本发明涉及一种用来抛光半导体、光掩模和各种存储硬盘的基材的抛光组合物，具体涉及一种在例如半导体工业中用来抛光器件晶片的平面使之平整的抛光组合物，还涉及采用该组合物的抛光方法。

10 更具体地说，本发明涉及这样一种抛光组合物，在对半导体器件应用所谓的化学机械抛光(下面称为“CMP”)技术的抛光步骤中，在加工器件晶片的过程中，它的效率高，选择性高，并可用来形成优良的抛光表面；还涉及采用该组合物的抛光方法。

背景技术

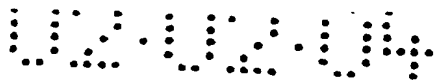
15 包括电脑的所谓高技术产品近年来进展很大，用于这些产品的部件例如 ULSI 器件，已逐年被开发出来，以便达到高集成度和高速度。伴随着这些进展，半导体器件的设计尺度逐年精细化，在制造器件的过程中，聚焦深度日益变浅，形成图案的表面的平整化要求也就越来越严格。

20 另外，为了对付由于在器件上布线细化导致的线路电阻增大问题，研究了采用铜代替钨或铝作为布线材料。根据其本性，铜几乎不能通过侵蚀进行加工，因此它需要下述加工。

即在绝缘层上形成布线的凹槽和通道之后，通过溅涂或电镀形成铜线(所谓的金属镶嵌方法)，接着，将沉积在绝缘层上不需要的铜层用化学机械抛光(下面称为 CMP)法除去，化学机械抛光是机械抛光和化学抛光的结合。

25 但是，在这种加工中也可能发生铜原子扩散进入绝缘层内，破坏器件性能的情况。因此，为了防止铜原子的扩散，研究了在形成了布线的凹槽或通道的绝缘层上提供一隔离层。作为这种隔离层的材料，从图案的可靠性角度考虑，金属钽或一种钽化合物(下面一般称为含钽化合物)是很适合的，预计将来是大多使用的。

30 因此，在对这种包含该铜层和含钽化合物的半导体器件进行 CMP 加工的



过程中，首先分别抛光最外层的铜层，然后抛光作为隔离层的含钽化合物层，当抛光达到二氧化硅或单氟氧化硅(SiOF)绝缘层时，抛光就告结束。作为理想的抛光过程，要求仅使用一种抛光组合物，在一个抛光步骤中将铜层和含钽化合物层均匀地抛光除去，当达到绝缘层时要结束抛光过程。

5 但是，铜和含钽化合物的硬度、化学稳定性和其他机械性能都不同，因此加工性能不同，所以，难以采用这种理想的抛光方法。因此，研究了下述的两步抛光方法，即抛光过程分为两步。

首先，在第一步抛光步骤中(下面称为第一抛光)，采用能够高效抛光铜层的抛光组合物，对铜层进行抛光，此时例如含钽化合物层作为阻挡层，直至达到例如含钽化合物层。在这里，为了不在铜层表面上形成各种表面缺陷例如凹坑、磨蚀、沉陷等，在达到含钽化合物层之前，即仍保留微量铜层时，可以立刻终止第一步抛光。接着，在第二步抛光步骤(下面称为第二抛光)中，使用能够高效地主要抛光含钽化合物层的抛光组合物，对留下的薄铜层和含钽化合物层进行抛光，此时绝缘层用作阻挡层，当达到绝缘层时，结束抛光。

15 这里，沉陷、凹坑和磨蚀是由于对布线部分过分抛光而形成的表面缺陷，这分别是由布线层(该情形下是铜)与绝缘层或含钽化合物层之间的硬度差异、对布线层进行的侵蚀、并主要由施加到单位面积上的压力差异引起的，这些表面缺陷会使布线层的横截面积减小。因此，制造器件时，这些表面缺陷会在相应的部位增大线路电阻，或在极端情形下导致断路。用于第一抛光的抛光组合物需要具有这样的性能，它在铜层表面上能够以高磨削速率抛光铜层，同时不会形成不能被第二抛光除去的上述各种表面缺陷。

关于这种抛光铜层的抛光组合物，例如，JP-A-7-233485 揭示了一种铜类型金属层用的抛光液体，它含有至少一种选自氨基乙酸(以后称为甘氨酸)和酰胺硫酸的有机酸、氧化剂和水，而且揭示了使用这种抛光液体制造半导体器件的方法。此外，JP-A-8-83780 揭示了一种磨料，它含有氨基乙酸和/或酰胺硫酸、氧化剂、水和苯并三唑或其衍生物，和使用该磨料制造半导体器件的方法。

但是，本发明人进行的实验结果证实，使用仅含有磨料、甘氨酸和过氧化氢的抛光组合物抛光有图案的铜层，抛光后铜上的化学侵蚀效果和铜表面上的磨蚀会很显著，可能形成深坑。此外，为了抑制铜表面上的腐蚀，加入具有抑制对铜化学侵蚀作用的苯并三唑时，如果苯并三唑的加入量太大，那



么铜层的磨削速率就会太低，抛光时间很长，这样效率不高。

另外，苯并三唑的加入量太少时，就不能获得充分抑制化学侵蚀效果的作用，由此就不能充分抑制铜表面上的磨蚀。本发明人进行了实验，得到的结论是：使用含有磨粒、甘氨酸、苯并三唑和水的抛光组合物抛光铜线时，

5 未能找到一种组合物进行最佳抛光。

所以，迫切需要开发一种抛光组合物，它具有铜层磨削速率高和铜层上化学侵蚀作用低的两种性能。

发明内容

10 本发明就是为了解决上述问题。即，本发明的一个目的是提供一种抛光组合物，在抛光具有器件的图案并包含形成于基材上的至少一层铜和一层含钽化合物的晶片的过程中，使用它进行抛光时，铜层的磨削速率高，同时对铜层的化学侵蚀作用受到抑制。

本发明就是为了达到上述目的，提供一种含有下述各组分的抛光组合物：

15 (a) 至少一种选自二氧化硅、氧化铝、氧化铈、氧化锆和氧化钛的磨料；

(b) 脂族羧酸；

(c) 至少一种选自铵盐、碱金属盐、碱土金属盐、有机胺化合物和季铵盐的碱性化合物；

20 (d) 至少一种选自柠檬酸、乙二酸、酒石酸、甘氨酸、 α -丙氨酸和组氨酸的促进抛光的化合物；

(e) 至少一种选自苯并三唑、苯并咪唑、三唑、咪唑和甲苯三唑的防腐蚀剂；

(f) 过氧化氢；

(g) 水。

25 本发明还提供上述的抛光组合物，其中组分(b)是脂族单羧酸，它在碳原子数至少为 10 的饱和烃或具有一个不饱和键的烃的主链上有一个羧基；和上述的抛光组合物，其中组分(b)是至少一种选自月桂酸、亚油酸、肉豆蔻酸、软脂酸、硬脂酸和油酸的组分。

30 本发明还提供上述的抛光组合物，其中组分(c)是至少一种选自氨、乙二胺、氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、氢氧化钾、氢氧化钠、哌啶、哌嗪和乙醇胺的组分；和上述的抛光组合物，其中组分(e)是苯并三唑。



本发明还提供用上述抛光组合物抛光半导体器件的方法，所述半导体器件具有形成于基材上的至少一层铜和一层含钽的化合物层。

通常作为磨料，已知使用例如金属的氧化物、氮化物或碳化物的细粒。具体地说，本发明的抛光组合物使用至少一种选自氧化铝、氧化硅、氧化铈、氧化锆和氧化钛的组分。其中优选二氧化硅，更优选二氧化硅胶体。

本发明抛光组合物中磨料的浓度通常为 0.2-250g/l，优选 0.5-200g/l，更优选 5-100g/l。如果磨料的浓度太低，机械抛光力会减小，由此在有些情形下，铜层的磨削速率会下降。而如果磨料的浓度太高，机械抛光力会增大，由此，含钽的化合物层的抛光速率就太高，可能形成磨蚀。

在本发明中，为了抑制对铜的化学侵蚀作用，加入脂族羧酸。它通常指在饱和烃或具有一个不饱和键的烃的主链上至少有一个羧基的化合物。具体地说，它可以是例如月桂酸、亚油酸、肉豆蔻酸、软脂酸、硬脂酸、油酸、癸二酸或十二烷基酸。

在这些脂族羧酸中，优选具有至少 10 个碳原子的脂族羧酸，更优选的是具有一个羧基的所谓单羧酸。此外，在这些化合物中，优选在水中的溶解度至多为 0.2g/100g。从这样的角度考虑，优选作为脂族羧酸的是月桂酸、亚油酸、肉豆蔻酸、软脂酸、硬脂酸或油酸，更优选油酸。

脂族羧酸的加入量通常为 0.00003-0.005mol/l，优选 0.0002-0.002mol/l，以抛光组合物为基准。如果脂族羧酸的加入量低于 0.00003mol/l，就不会充分抑制对铜层的化学侵蚀作用。另一方面，如果脂族羧酸的加入量超过 0.005mol/l，那么铜层的磨削速率就会受抑制太多。此外，在抛光组合物中的溶解也会很困难。

本发明的抛光组合物含有至少一种选自铵盐、碱金属盐、碱土金属盐、有机胺化合物和季铵盐的碱性化合物。加入该碱性化合物，是为了增大 pH(由于加入脂族羧酸而倾向于酸性，pH 本来会减小的)，而且帮助脂族羧酸溶解于抛光组合物中。

具体地说，碱性化合物可以是例如氨、乙二胺、氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、氢氧化钾、氢氧化钠、哌啶、哌嗪或乙醇胺。其中优选的是对铜层的侵蚀作用小，而且磨粒形成团粒的可能性小，并不含其他组分作为杂质的碱性化合物。从这样的角度考虑，优选氢氧化四甲铵。

碱性化合物的加入量优选是以要同时加入的脂族羧酸为基准的当量比为



0.5-2, 更优选 0.8-1.6。如果碱性化合物的加入量低于以脂族羧酸为基准的当量比 0.5, 那么脂族羧酸的溶解性就会减小, 由此脂族羧酸的溶解就会很困难, 或脂族羧酸就会在低温下沉淀。而如果碱性化合物的加入量超过以脂族羧酸为基准的当量比 2, 对铜层的侵蚀作用就会增大, 这是不利的。

5 本发明的抛光组合物含有至少一种选自柠檬酸、乙二酸、酒石酸、甘氨酸、 α -丙氨酸和组氨酸的促进抛光的化合物。在本文中, “促进抛光的化合物”是指在过氧化氢溶解于纯水而形成的溶液中加入该化合物就能够使铜进一步溶解的化合物。这样的化合物具有螯合铜从而加快铜层抛光的作用。

此外, 该促进抛光的化合物加入量优选 0.1-2mol/l, 更优选 0.5-1mol/l, 10 以抛光组合物为基准。如果加入量低于 0.1mol/l, 那么铜层的磨削速率就低; 而如果超过 2mol/l, 铜层的磨削速率就会过高, 控制抛光就很难, 而且使用该抛光组合物时, 就需要很小心。

本发明的抛光组合物含有至少一种选自苯并三唑、苯并咪唑、三唑、咪唑和甲苯三唑的防腐蚀剂。防腐蚀剂在抛光期间和之后具有保护铜层表面的 15 作用, 并具有抑制铜磨蚀的作用。尤其优选苯并三唑。

防腐蚀剂加入量优选 0.0001-0.004mol/l, 更优选 0.0002-0.001mol/l, 以抛光组合物为基准。如果加入量低于 0.0001 mol/l, 铜层表面抛光后就会腐蚀; 而如果超过 0.004 mol/l, 向铜形成保护层的作用就会很强, 由此可能导致抛光过程中的不均匀性, 或铜的磨削速率过低, 这是不利的。

20 本发明的抛光组合物含有过氧化氢。过氧化氢在本发明的抛光组合物中用作氧化剂。过氧化氢在此的特征在于, 它是具有足够的氧化作用使铜层发生氧化并不含金属离子杂质的氧化剂, 能够容易得到, 因此, 它尤其适于本发明的抛光组合物。

过氧化氢在本发明抛光组合物中的加入量优选 0.05-1.2mol/l, 更优选 25 0.15-0.6mol/l, 以抛光组合物为基准。如果过氧化氢含量过少或过高, 铜层的磨削速率就会下降, 因此需要很小心。

此外, 本发明抛光组合物的介质是水。所述水优选杂质含量尽可能低, 使上述各种组分能够确切地发挥它们的作用。

即是说, 水优选为蒸馏水, 也可以是用离子交换树脂除去杂质离子并藉 30 过滤除去悬浮物质的水。

因此, 本发明的抛光组合物, 通常是在(g)水中溶解或分散上述各组分即



(a)磨料、(b)脂族羧酸、(c)碱性化合物、(d)促进抛光的化合物、(e)防腐蚀剂和(f)过氧化氢而制成。

5 在本文中，溶解或分散各组分的方法和顺序是任选的。例如可以采用叶片型搅拌器搅拌，也可以采用超声波分散。用这种方法，磨料以外的组分就溶解，磨料就分散在水中，因此组合物就可成为均匀的分散液。本发明的抛光组合物还可以含有 pH 调节剂用来调节 pH 值、各种表面活性剂和其他添加剂。

10 如上所述，使用碱性化合物是用来提高抛光组合物的 pH 值，而且还可以使用 pH 调节剂，提高抛光组合物的稳定性，提高使用中的安全性或满足各种规定的要求。

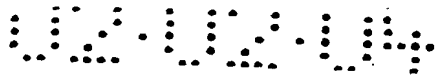
另一方面，作为用来降低本发明抛光组合物 pH 值的 pH 调节剂，除了脂族羧酸以外，还可以提到的有盐酸、硝酸、硫酸、氯乙酸等。本发明的抛光组合物对于 pH 值没有什么特别限制，但是通常调节至 pH 值为 3-10。

15 在本发明的抛光组合物中，还可以使用表面活性剂用来提高磨料的可分散性，或者调节抛光组合物的粘度或表面张力。表面活性剂包括例如分散剂、润湿剂、增稠剂、消沫剂、发泡剂、斥水剂等。用作分散剂的表面活性剂通常可以是磺酸类型、磷酸类型、羧酸类型或非离子类型的。

20 本发明的抛光组合物可以制备成较高浓度的原液，并以该形式储存或输送，这样它可以在实际抛光操作中要使用时进行稀释。前述优选的浓度范围是指实际抛光操作时所用的浓度范围。不用说，在实际使用时采用该稀释方法的情形下，储存或输送期间的原液当然是浓度较高的溶液。

25 此外，过氧化氢具有这样的特性，它在例如金属离子或铵离子存在条件下会分解。因此在本发明的抛光组合物中，宜在实际用于抛光操作之前，才当即将它加入或混入到抛光组合物中。本发明的脂族羧酸一定程度上能够抑制过氧化氢的这种分解，但是混入另外的羧酸或醇也能够抑制这种分解。此外，用上述 pH 调节剂也可以获得这种效果。但是，这种分解也受储存环境的影响，在输送期间由于温度变化或由于应力的形成，部分过氧化氢可能分解。因此，还是在抛光前才当即混入过氧化氢为好。

30 本发明中最重要的是在抛光组合物中加入脂族羧酸，尽可能抑制化学侵蚀作用，而不会降低铜层的磨削速率。预计这可有效地解决抛光期间的不规则性问题，并抑制沉陷和凹坑。



在本发明的抛光组合物中，脂族羧酸以外的组分对铜的抛光作用估计如下。首先，磨料用于进行所谓的机械抛光并促进抛光。过氧化氢则对铜表面起氧化作用，形成脆的氧化层。此外，促进抛光的化合物影响氧化的铜表面，与铜离子形成螯合物。在本文中，铜的抛光是通过过氧化氢和所述化合物对铜的化学作用与磨料机械作用的综合作用进行的。此外，脂族羧酸能抑制对铜的过分化学侵蚀作用。另外，防腐蚀剂在抛光后可抑制铜表面的磨蚀，其附加作用是抑制对铜的过分化学侵蚀作用。碱性化合物则帮助脂族羧酸溶解于水中，将 pH 值调节在优选范围内。

下面，参照一些实施例详细说明本发明的实施方式。但是，应当明白，这些实施例对本发明决不起限制作用。

具体实施方式

实施例 1-42 和对比例 1-4

制成抛光组合物，具有如表 1 所示的组分。即在实施例 1-6 中，油酸、氢氧化四甲铵、甘氨酸、苯并三唑和过氧化氢的加入量分别相同，唯独二氧化硅胶体的浓度是变化的，从 0.2g/l 变化到 250g/l。作为过氧化氢，使用购买的 31% 水溶液，它在抛光前即刻混入。

另外，在实施例 7-13 中，唯独作为脂族羧酸的油酸的加入量是变化的，在 0.00001-0.008mol/l 范围内变化，二氧化硅胶体的浓度固定为 50g/l (其他组分与实施例 1-6 中相同)。同样，在实施例 14-19 中，唯独油酸与氢氧化四甲铵的当量比是变化的，在 0.2-3 的范围内变化。其他组分及其含量固定。

在实施例 20-25 中，唯独甘氨酸的加入量是变化的，在 0.03-3mol/l 的范围内变化；在实施例 26-31 中，唯独苯并三唑的量是变化的，在 0.0005-0.008mol/l 范围内变化；在实施例 32-35 中，唯独过氧化氢的量是变化的，在 0.02-2mol/l 的范围内变化。

此外，实施例 36-41 是脂族羧酸的类型分别为月桂酸、肉豆蔻酸、软脂酸、硬脂酸、亚油酸和癸二酸，用来比较性能。在每个实施例中，这各种酸的加入量固定为 0.0007mol/l。此外，实施例 42 是过氧化钾用作碱性化合物，其与油酸的当量比为 1.3，用来比较性能。

表 1

	二氧化硅胶体	脂族羧酸		碱性化合物	脂族羧酸/碱性化合物当量比	甘氨酸	苯并三唑	过氧化氢	Cu 磨削速率 埃/分钟	Cu 侵蚀速率 埃/分钟	抛光后的表面状态
		类型	mol/l								
实施例 1	0.2	O1	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	4500	70	◎
实施例 2	0.5	O1	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	8200	70	◎
实施例 3	5	O1	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	10800	70	◎
实施例 4	100	O1	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	11500	70	◎
实施例 5	200	O1	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	12000	70	◎
实施例 6	250	O1	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	12200	70	◎
实施例 7	50	O1	0.00001	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	12900	1430	△
实施例 8	50	O1	0.00003	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	12200	960	△
实施例 9	50	O1	0.0002	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	11800	520	○
实施例 10	50	O1	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	11000	70	◎
实施例 11	50	O1	0.002	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	9200	0	◎
实施例 12	50	O1	0.004	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	6900	0	◎
实施例 13	50	O1	0.008	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	3500	0	◎
实施例 14	50	O1	0.0007	TMAH	0.2	0.5	0.0004	0.3	11500	70	◎
实施例 15	50	O1	0.0007	TMAH	0.5	0.5	0.0004	0.3	11400	70	◎
实施例 16	50	O1	0.0007	TMAH	1	0.5	0.0004	0.3	11300	70	◎
实施例 17	50	O1	0.0007	TMAH	1.6	0.5	0.0004	0.3	11200	70	◎

表 1 (续)

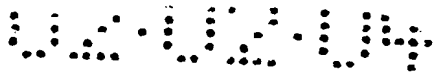
	二氧化硅胶体	脂族羧酸	碱性化合物	脂族羧酸/碱性化合物	甘氨酸	苯并三唑	过氧化氢	Cu磨削速率	Cu侵蚀速率	抛光后的表面状态	
实施例 18	50	01	0.0007	TMAH	2	0.5	0.0004	0.3	11100	70	◎
实施例 19	50	01	0.0007	TMAH	3	0.5	0.0004	0.3	11000	70	◎
实施例 20	50	01	0.0007	TMAH	1.3	0.03	0.0004	0.3	3100	0	◎
实施例 21	50	01	0.0007	TMAH	1.3	0.1	0.0004	0.3	5200	0	◎
实施例 22	50	01	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	11000	0	◎
实施例 23	50	01	0.0007	TMAH	1.3	1	0.0004	0.3	15000	400	○
实施例 24	50	01	0.0007	TMAH	1.3	2	0.0004	0.3	16000	850	○
实施例 25	50	01	0.0007	TMAH	1.3	3	0.0004	0.3	17000	1800	△
实施例 26	50	01	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.00005	0.3	12200	1500	○
实施例 27	50	01	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0001	0.3	11900	740	◎
实施例 28	50	01	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0002	0.3	11700	220	◎
实施例 29	50	01	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.001	0.3	10200	30	◎
实施例 30	50	01	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.004	0.3	8000	0	◎
实施例 31	50	01	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.008	0.3	2700	0	◎
实施例 32	50	01	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.05	2300	10	◎
实施例 33	50	01	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.15	5400	40	◎
实施例 34	50	01	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.6	9100	80	◎
实施例 35	50	01	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	1.2	7400	90	○

表 1 (续)

	二氧化 硅胶体	脂族羧酸		碱性化 合物	脂族羧酸/碱 性化合物	甘氨酸	苯并 三唑	过氧 化氢	Cu 磨削速率	Cu 侵蚀速率	抛光后的 表面状态
实施例 36	50	Lr	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	11500	60	○
实施例 37	50	Ms	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	11500	45	○
实施例 38	50	Pm	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	11500	30	○
实施例 39	50	Sr	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	11500	20	○
实施例 40	50	Ln	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.004	0.3	10700	10	○
实施例 41	50	Sb	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0.0004	0.3	11500	800	○
实施例 42	50	Ol	0.0007	KOH	1.3	0.5	0.0004	0.3	11500	0	○
对比例 1	50	-	0	-	-	0.5	0.0004	0.3	14000	2500	×
对比例 2	50	-	0	TMAH	0.0009 mol/l *)	0.5	0.0004	0.3	14000	2500	×
对比例 3	50	-	0	TMAH	0.0009 mol/l *)	0.5	0	0.3	15000	3500	×
对比例 4	50	Ol	0.0007	TMAH	1.3	0.5	0	0.3	13000	150	×

Ol: 油酸, Lr: 月桂酸, Ms: 肉豆蔻酸, Pm: 软脂酸, Sr: 硬脂酸, Ln: 亚油酸, Sb: 癸二酸, TMAH: 氢氧化四甲铵, KOH: 氢氧化钾。

*) : 碱性化合物的加入量用摩尔浓度表示。



抛光试验

用单面 CMP 抛光机 (AVANTI472, 由 Speedfam-Ipec Co. 制造) 进行抛光。将由聚氨酯制成的叠层抛光垫 (IC-1000/Suba400, 由美国 Rodel Inc. 制造) 粘合到抛光机的台面上。抛光条件是:

- 5 抛光压力: 4psi (约 280g/cm²);
 抛光台旋转速度: 70rpm;
 抛光组合物进料流量: 250cc/min;
 载体旋转速率: 70rpm。

- 10 作为要抛光的物件, 使用具有由电镀形成的铜层的带垫晶片 (8 英寸)。抛光 1 分钟, 从抛光前和后的层厚之差计算磨削速率。从侵蚀试验前和后的层厚之差计算铜层的侵蚀速率, 侵蚀试验具体是将具有由电镀形成的铜层的带垫晶片浸入每种抛光组合物的溶液中, 并在 25℃ 恒温下保持 3 分钟。

另外, 用光学显微镜观察抛光后的铜表面上的表面粗糙情况和磨蚀状态, 并根据下述标准进行评价:

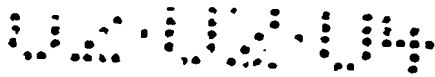
- 15 ◎: 丝毫看不出表面粗糙, 也看不出磨蚀;
 ○: 观察到轻微的表面粗糙和磨蚀;
 △: 在整个表面上观察到表面粗糙和磨蚀, 但是性能无问题;
 ×: 表面粗糙或磨蚀太严重, 所以无法实际应用。

试验结果和各抛光组合物的组成如表 1 所示。

- 20 从表 1 所示的结果可见, 除实施例 1、13、20、31 和 32 外, 都证实了铜的磨削速率至少为 5000 埃/分钟, 为优良。另外, 关于对铜层的侵蚀作用, 除实施例 7、25 和 26 外, 都证实了具有优良的抑制侵蚀的作用, Cu 的侵蚀速率至多为 1000 埃/分钟。此外, 除实施例 7、8 和 25 外, 抛光后的表面状态都优良。

- 25 从实施例 1-6 可以知道, 铜的磨削速率随二氧化硅胶体浓度的增大而一同增大, 但是担心的是, 在 0.2g/l 浓度下, 不能获得足够的磨削速率, 不能进行有效的抛光。此外, 如果浓度过大, 二氧化硅胶体就会聚成团粒。考虑到这些, 二氧化硅胶体的浓度为 0.5-200g/l, 优选 5-100g/l。

- 30 考虑到所述的磨削速率, 优选使用少量的脂族羧酸, 但是这并不好, 因为侵蚀速率会增大。此外, 如果脂族羧酸加入量大, 磨削速率就会低, 这也是不好的。考虑到这些, 脂族羧酸的加入量优选 0.00003-0.004mol/l, 更优



选 0.0002-0.002mol/l。

氢氧化四甲铵的加入量对磨削速率和侵蚀速率基本无影响，但是考虑到操作的方便和环境问题，确定了最佳范围。即在实施例 14 中，油酸几乎不溶，制备抛光组合物的时间很长。此外，在实施例 19 中，抛光后，在废水处理时，
5 需要加入大量酸。考虑到这些，氢氧化四甲铵对脂族羧酸的当量比为 0.5-2，优选 1-1.6。

关于甘氨酸的加入量对铜磨削速率的影响，如果加入量至多为 0.03mol/l，那么磨削速率就至多为 5000 埃/分钟，极其低可以认为产率方面会发生问题。另一方面，如果加入量大于 3mol/l，那么侵蚀速率就是 1000 埃
10 /分钟，极其高，而且担心会形成过度的凹坑。加入量为 0.1-2mol/l，优选为 0.5-1mol/l。

如上所述，如果苯并三唑的加入量过小，那么由于铜层表面上的磨蚀，铜层表面就会产生粗糙；如果加入量过大，铜的磨削速率就会极其低。因此，认为 0.0001-0.004 mol/l 的加入量是合适的，优选 0.0002-0.001 mol/l。

15 如果过氧化氢的加入量极其低，那么磨削速率就会低，这是不利的。另一方面，如果加入量大，从评价的结果看，没有特别的问题，但是加入量超过需要的量就不经济，因此，加入量优选 0.15-0.6 mol/l。

从实施例 36-40 的结果发现，使用月桂酸、亚油酸、肉豆蔻酸、软脂酸、硬脂酸或癸二酸代替作为脂族羧酸的油酸时，磨削速率、侵蚀速率和表面状态
20 的观察结果也是优良的。使用普通无机碱的氢氧化钾作为显示碱性的物质时，证实性能基本无差异。

根据本发明，在具有至少一层铜层和含钽化合物层的半导体器件的 CMP 方法中，向抛光组合物中加入脂族羧酸，就能够抑制对铜的侵蚀速率，而不损害铜的磨削速率。

25 即，在用本发明的抛光组合物(1)抛光具有形成于基材上的至少一层铜和一层含钽化合物层的半导体器件的过程中，可以抑制铜的侵蚀速率，而不损害铜的磨削速率，所述本发明的抛光组合物(1)含有(a)磨料，(b)脂族羧酸，(c)碱性化合物，(d)促进抛光的化合物，(e)防腐剂，(f)过氧化氢和(g)水。

此外，也能够预计用本发明的抛光组合物(2)或本发明的抛光组合物(3)
30 抛光半导体器件，能够以极其稳定的状态抑制铜的侵蚀速率，而不损害铜的磨削速率，所述抛光组合物(2)中的组分(b)是在具有至少 10 个碳原子的饱和



烃或具有一个不饱和键的烃的主链上有一个羧基脂族单羧酸，所述抛光组合
物(3)中的组分(b)是至少一种选自月桂酸、亚油酸、肉豆蔻酸、软脂酸、硬
脂酸和油酸的成分。

5 此外，用本发明的抛光组合物(4)或抛光组合物(5)能够对半导体器件进
行这样的抛光，能够以稳定状态抑制铜的侵蚀速率，而不损害铜的磨削速率，
同时保持合适的 pH 值，所述抛光组合物(4)中的组分(c)是至少一种选自氨、
乙二醇胺、氢氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、氢氧化钾、氢氧化钠、哌啶、哌嗪
和乙醇胺的组分，所述抛光组合物(5)中的组分(e)是苯并三唑。

10 另外，还可以采用上述抛光组合物，用本发明的抛光方法(6)，高效而经
济地提供表面缺陷极少的半导体器件。

2001 年 1 月 31 日提交的日本专利申请 No 2001-23316 的整个内容，包括
说明书、权利要求、附图和概述均参考结合于此。